

# KCl 水溶液より得られる Whisker 状結晶

中 峠 哲 朗\*

## KCl Whisker-like Crystals Grown from the Solution

Tetsuro NAKATAO

(Received Apr. 15, 1970)

Firstly the whisker-like crystals are observed, when KCl layer solution in Petri dish is dried over from the natural evaporation of water. Several features of the observed crystals are discussed and it was found that they may appear most frequently on some suitable irregular surface under slow evaporation of water. Secondly the growth of the needle crystals in the supersaturated solution are observed. It was found that the needle type of the crystals may be defined before the crystals grow to the optical order in magnitude, and that the growing velocity of single crystals are formulated. Lastly the growth of various types: above ones, amorphous one and cubid one, are shortly discussed.

### 1 序 論

水溶液より結晶を析出させるとき、一般には非常に複雑な様子を示すために、それらを簡単に利用し、また結晶生長の現象を記述することはできない。飽和溶液を徐冷して単結晶をつくる方法は工業的な用途とも関連して、かなり詳しく研究されているものの、その他の場合の結晶成長については、なお現象的な複雑さに追われている段階である。

このような複雑な現象のうちでも、かなり系統的な部分が多く存在すると思われるので、筆者はそれについての実験的検討を試みている。たとえば KCl 層状水溶液を自然に蒸発乾固させたとき立方結晶粒が得られる場合には結晶粒の大きさ、分布密度などが溶液量に対応して規則的に変化することを観測し、その過程を理論的に討論して定性的には良好な結果を得た。また同時に不定形結晶についても類似した特性があることを見出した。これらについては別に報告する。

今回は他の系統的な結晶生長、すなわち KCl 飽和水溶液を蒸発乾固させるとき空气中に突出した状態の whisker 状 KCl 結晶が生じ、また過飽和水溶液中で針状結晶が生長する現象について報告するが、実験および観測の都合上、太さ  $1 \sim 1/100 \text{ mm}$  の針状結晶のみを

扱うこととする。また、これら各種形状の結晶粒が現われるときの生成条件の差異についても触れる。

なお、ここでは観測開始以来5年余の期間にわたる結果をまとめたが、特に初期において写真撮影装置が不備であったために観測が十分に行なわれず、直観的な結論を記述したにとどまるものを含む点で、不十分な点もある。しかし、現象が複雑であることを考えれば、定性的な段階としてはそのまま黙認し得ると思われる。今後定量的な討論が行ない得るように、重要な事項については再実験することを考慮している。

### 2 Whisker 状結晶の生成

KCl 水溶液を平板上で自然蒸発させると、一辺が数 mm の大きさの立方結晶が得られるが、布上で自然蒸発させると、上と同程度の大きさの不定形結晶が得られる (4・1 参照)。この実験は室温  $10^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50 % 付近で行なったものである。

しかし、実験状況によっては、粗面上で KCl 水溶液を自然乾燥させたとき、不定形結晶の他に小数の whisker 状結晶が得られる。今回はその whisker 状結晶の大きさ、生成条件についての概略を検討したので、その結果を次に述べる。しかし、このように水溶

\* 応用物理学

液を自然蒸発させて結晶をつくるためには長時間を要し、場合によっては、1ヶ月以上を要すること、および KCl whisker は透明であるために発見しにくく、生成過程を確認することが困難であるなどの理由から、そのような結晶形の差異がどのような条件の差異にもとづくかということは不明である。

## 2・1 簡単な whisker の概要

直径90mmのペトリ皿中に細砂、あるいは木綿布を入れ、また場合によってはその上にコークスの小塊をのせる。これに KCl 水溶液を加えた後室内で自然乾燥させたとき得られる whisker の例を Fig.1 に示す。実験時室温は10°C 前後、25°C 前後の場合が多いが実験期間が長いので、室温、相対湿度などはいろいろである。これらの観測結果から次の特長が見出された。

(i) Fig.1 (a), (b)は代表的な whisker であって、(a)は木綿布、(b)はコークスにしみ込んだ KCl 溶液の蒸発によって得られたものである。しかしもっと長いもの、短いもの、太さが一様でないもの、太くて結晶塊と呼んでよいようなもの、非常に細いものなどがあって、その例を同図(c)~(g)に示してある。

(ii) whisker 結晶の長さは数mmのものがほとんどであって、1mm以下、あるいは10mm以上のものは極めて稀にしか観測されなかった。それに反して、太さは0.01~0.5mmの範囲内でいろいろのものが観測された。細い結晶は機械的に非常に弱いので、微小な力によっても折れること、また結晶は透明であるから細い結晶はその存在を認めることが極めて困難であることなどを考えると、もっと細い結晶が生成されている可能性は十分予想される。

(iii) whisker 結晶の側面に光を照射して、結晶による反射光を観測するときは、平面鏡による光の反射と同様な現象が認められるので、結晶側面は平面をなしていると思われる。Fig.1 の写真はほとんどすべてこのような反射光による写真撮影である。これらの結晶はほとんどすべて一様な太さの結晶であるが、急激に太さが変化しているものもある。

whisker のうちには Fig.1 (a)~(g) に示した簡単なものの他にいろいろの型式のものが現われ、その概要は次のようである。

(iv) 1個の whisker を観測するとき、反射側面が一定している部分は、単結晶をなしていると考えれば、whisker 全体が1個の単結晶より成る場合が多いが、Fig.1 (h)のようにいくつかの単結晶が長さ方向に連らなっている場合もある。図中  $W_1$  は2つの部分

から成るように見えるが、この whisker は膜状 KCl 不定形結晶上に生じたもので、whisker と不定形結晶との接続部が写っていないので、実際には3つの部分より成るものである。また、 $W_2$  は離れた位置に2つの結晶面がみられるが、これも4つの部分より成る1つの whisker があって、そのうち2つだけの反射面が撮影されたものである。なお、これら whisker 中各部分の境界は比較的明瞭であるから、この境界位置で何らかの不連続現象がおこったと考えられる。

この考察は Fig.1 (e), (l), (m) などにもみられる一様でない太さをもつ whisker の構造を論ずるときの重要な指針となる点を強調しておく。

## 2・2 Whisker の生成に関する諸条件

Whisker の観測結果のうち、その生成条件の指標となるような事項をまとめると次のようである。

(i) 容器の底面状態によって whisker 生成の頻度はかなり異なる。この実験については写真撮影を行っていないので概要だけ述べる。

平滑面上では whisker は現われなかったが、布、細砂、コークス片の順に多く現われた。さらに細砂では砂の大きさによって異なり、直径0.1mm程度の粒子を用いたときももっとも多く whisker が現われ、これよりも粒子が細かいときも、粗いときも現われにくくなる。これらをまとめると、whisker は適当な大きさの凹凸面上に生じやすいことを意味し、これはまた次に述べるように KCl の不定形結晶の上には whisker を生じ得るが、立方結晶面上には生じないこともよく対応する。

(ii) 一定の容器を用いたときは、KCl の量によって whisker の生成頻度が異なる。いま上記容器内に木綿布を敷き、その上にコークス片をのせたとき、コークス片上の whisker を調べると、KCl の量が4~20mg/cm<sup>2</sup> の範囲で実験した結果は KCl 量が少ない程 whisker が多く認められた。また、この付近では KCl の量が少ないときは細い whisker が、また、量が多い時は太く短かい針状結晶がみられ、Fig.2 (a)~(d)がその例である。KCl の量が非常に多いときはコークス上は一面に不定形結晶で被われている。

(iii) KCl 溶液から水を蒸発させるときの蒸発速度によっても whisker の生成状況は変化する。KCl 溶液の状態を一定とし、室内に放置して自然乾燥させると太くて短かい針状結晶が得られた。さらに容器にゆるいふたをし、水の蒸発速度をおそくすると、Fig.1 (g)のように細長い whisker が得られた。極端な場合

には肉眼で辛うじて判定し得る程度に細く、長さ20mm以上の whisker も認められた。しかし、これは観測開始直後に折損してみえなくなったので詳しい測定や写真撮影ができなかった。

(iv) また、温度による影響も大きく、室温30°C付近で水を自然蒸発させると whisker が得られなかったが、容器にゆるいふたをして水をゆるやかに蒸発させると、不定形結晶の上に細い針状結晶を多く生ずるが、低温の場合に比して太く短い。

### 2・3 Whisker 状結晶の二三の状態

前節では比較的系統性のある問題から whisker の生成条件を扱ったが、ここでは今後結晶生長を討論するとき参考になるとと思われるいくつかの特殊な観測例を起す。

(i) whisker 状結晶は個立して生ずることが多いが、時々群生することがあり、それらは基板が布、砂、ペークライト等のいづれの場合にもみられた。極端な場合には1mm<sup>2</sup>の面積中に数十本位は生じていると思われるような場合もあったが写真記録をとっていない。このような群生現象がおこるときは、同時に他を部分についても whisker 発生数が多いことが観察されたので、上記の極端な群生現象はすべての条件が whisker 生成に最適となった場合に現われるのであろう。かなり多くの whisker が群生している場合の例を Fig. 1(l), (m)に示す。なお、このとき whisker はすべて細いことが特徴である。

(ii) 次に結晶の形状はふつう Fig. 1(a), (b)にみられるように簡単な柱状であるが、時々異形のもがみられる。

そのうち比較的多いのは柱の一部に小塊が付着した形であって、小塊の位置は結晶のどの位置にでも付着し得るようである。この現象を理解するために有効であると思われる3つの例を次に示す。

第1は結晶の変形の一例として、一旦生じた whisker を少し湿気の多い場所に置いた場合の写真を、Fig. 1(k)に示す。先端の曲がった部分が湿気による変形であって、先端の小塊は結晶生成時のものである。この現象によると結晶の先端部は特に湿気によって変形しやすいことがわかる。

第2は観測中に結晶が急に振動をはじめ、振巾が次第に増加した後、破損して行方不明となった。この振動の理由は不明である。

第3はFig. 1(i)にみられるように複雑にからみ合った whisker が存在することである。

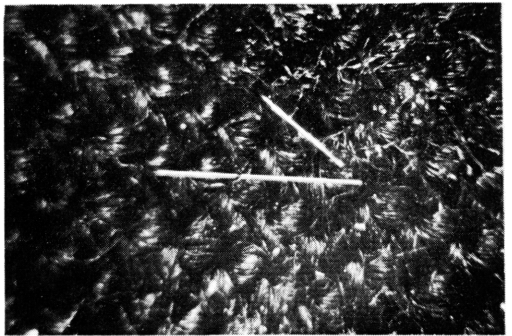
(iii) 前項の結果をあわせ考えると、whisker の変形には2つの原因が考えられる。第1は先端の変形で、これは空気中の水分増加が主たる原因となって彎曲したり小塊を形成するものである。第2は結晶の任意部分におこり得るもので、これは他の whisker の破片が付着し、それが空気中の湿気増加によって変形あるいは塊状化するものである。もちろん変形部を含んだ whisker を生ずる他の理由としては whisker 生長中に不純物、微小物体の存在などによって生長条件が変化して小塊状結晶を生じ、その後新しく whisker を生じた場合も考えられるが、その場合には小塊付着位置を境界として結晶が2分され、結晶面が異なることが普通であると思われる。実際に観測された例ではほとんどすべてがあたかも結晶全体が1個の単結晶であり、その中間に小塊があるようにみえることからすれば、上記の推定をすることが妥当であろう。

(iv) また、不定形結晶上に生じた非常に大きい whisker 類似の結晶の例を Fig. 2(e)~(j)に示す。また、Fig. 2(m)は(i)のうち、太さが急変する部分を光を用いて撮影した光弾性写真であり、それと比較するために、それらと同程度の大きさをもち、KCl 飽和水溶液を自然蒸発させたとき得られた細長い直方体結晶の光弾性写真を同図(k)に参考として示してある。

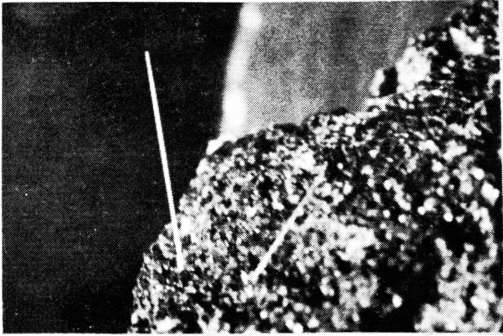
(k)で黒く見える部分は自然光で白色不透明な部分であり、そのまわりを透明な結晶がつつんでおり、時間的には前者がまづ生じて、後に透明部を包むうに生成されたものである。したがって、これは結晶表面が一樣に成長して得られた結晶の一例である。

いまFig. 2(h)~(j)を同図(k)と比較し、また、Fig. 2(e)~(g)の形状をみると、(e)~(j)の結晶は次のようにしてできたと考えることが妥当であろう。すなわち、はじめ細い whisker 状結晶があって、KCl 分子はその側面を付根から先端の方向に向かって移動し、その途中で結晶に固定される方法で whisker がだんだん太くなる。したがって、結晶外表面を伝わる KCl 原子の運加が途中で停止されることがあれば、得られた針状結晶は付根部が太く、先端部が細いものとなる。

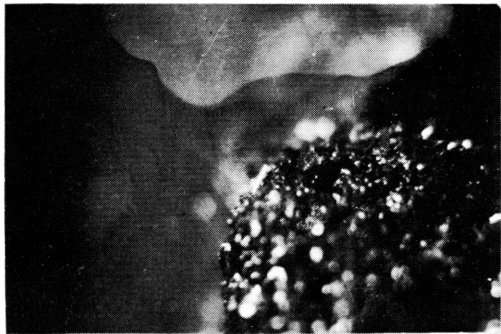
しかし、Fig. 1(h)のような結晶の生成をこの方法で説明することは困難であり、それは1つの whisker があるとき、その先端に独立した結晶面をもつ新しい whisker を生じたものか、または、付根部に新しい whisker を生じたために古い whisker が空中に押し出されたかの2つの方法が考えられ、金属 whisker の場合には後者のおこる場合を確認したことが報告されている。



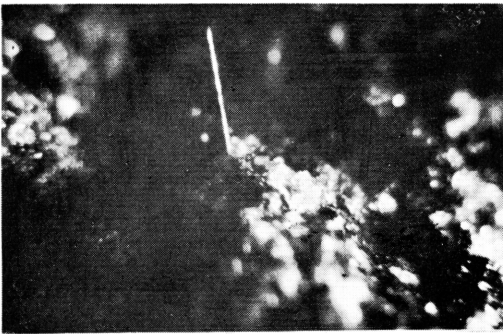
(a) 0 1 2mm 3



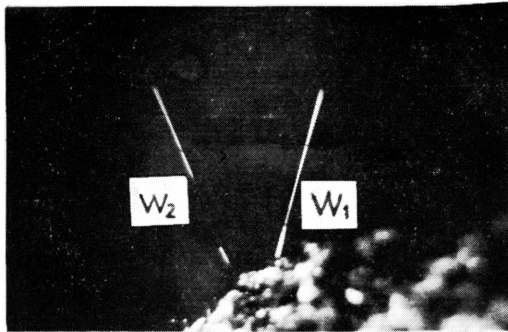
(b)



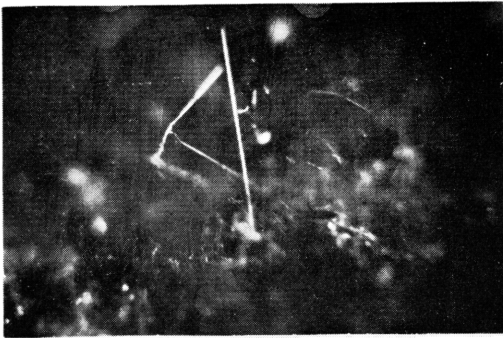
(d)



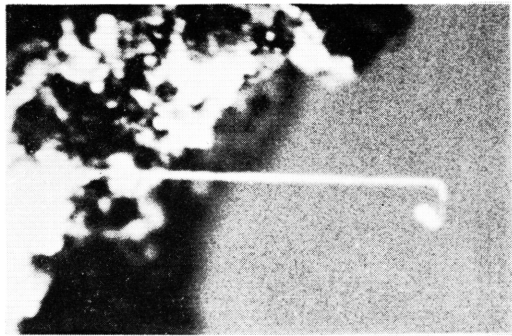
(e)



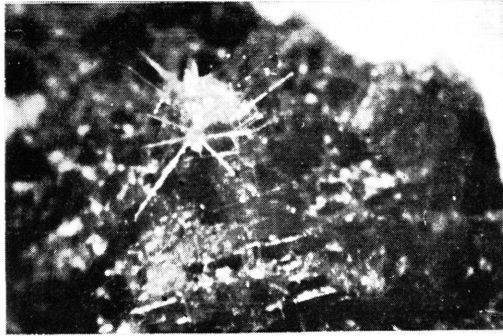
(h)



(i)

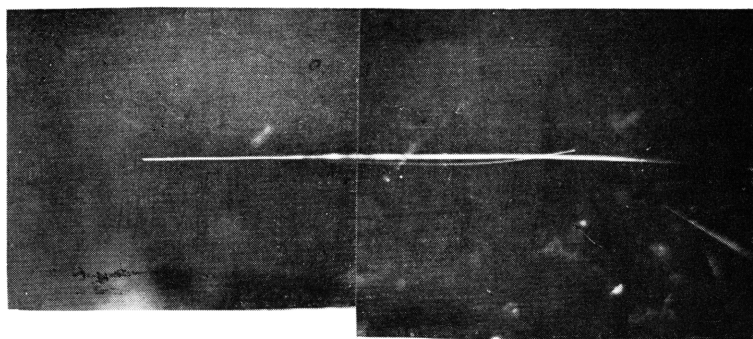


(k)

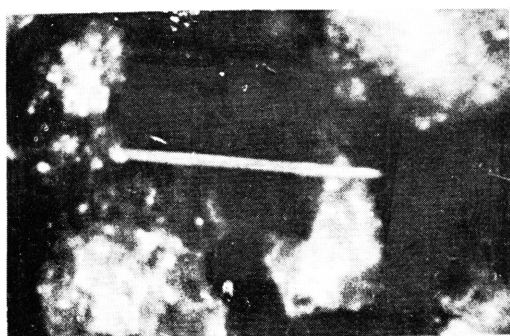


(l)

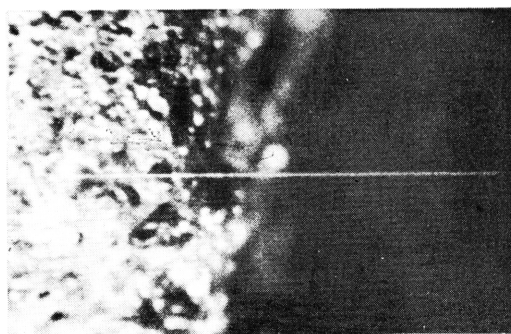




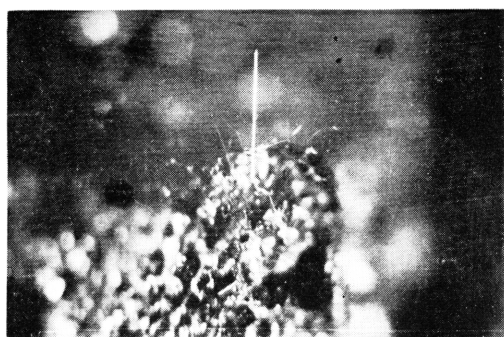
(c)



(f)



(g)

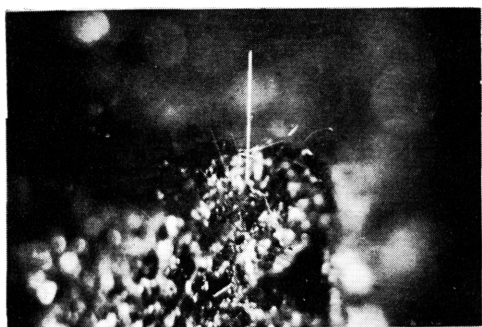


(j)

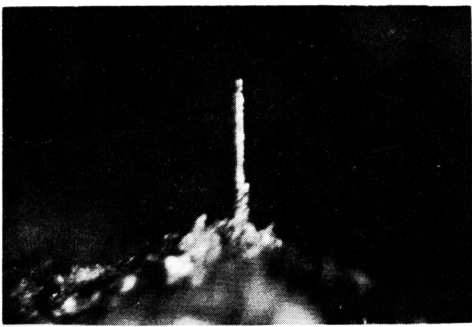


(m)

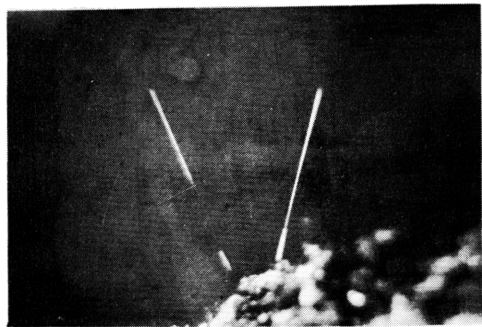
Fig. 1 Examples of the whisker



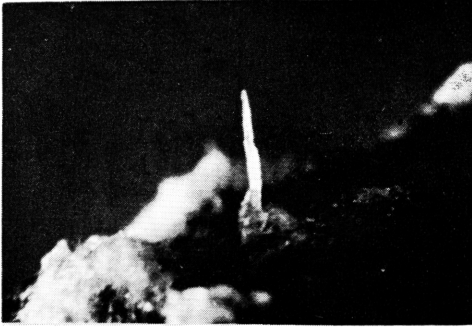
(a) 0 ————— 2  $\mu\text{m}$



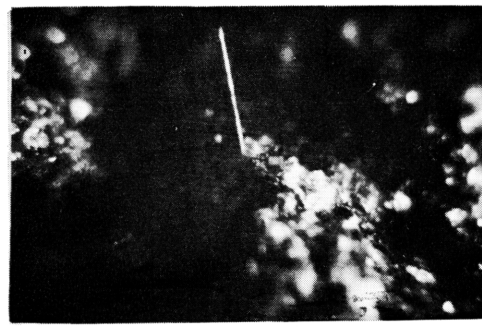
(e) 0 ————— 2  $\mu\text{m}$



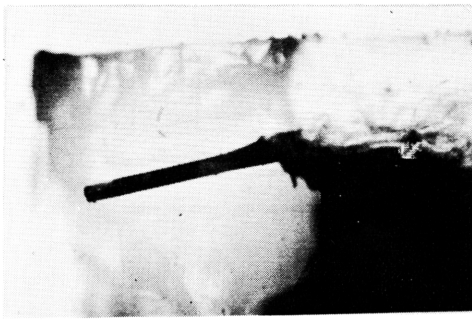
(b)



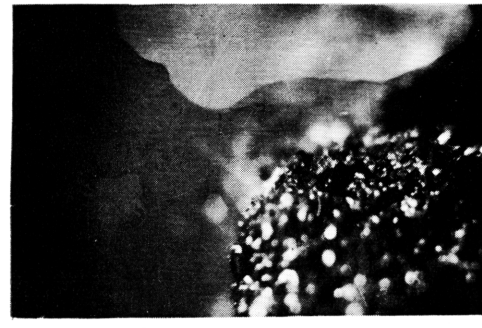
(f)



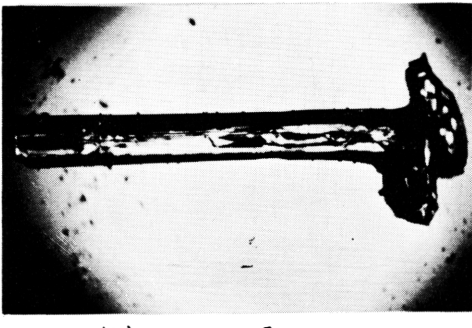
(c)



(g) 0 ————— 2  $\mu\text{m}$



(d) 0 ————— 2  $\mu\text{m}$



(h) 0 ————— 1  $\mu\text{m}$

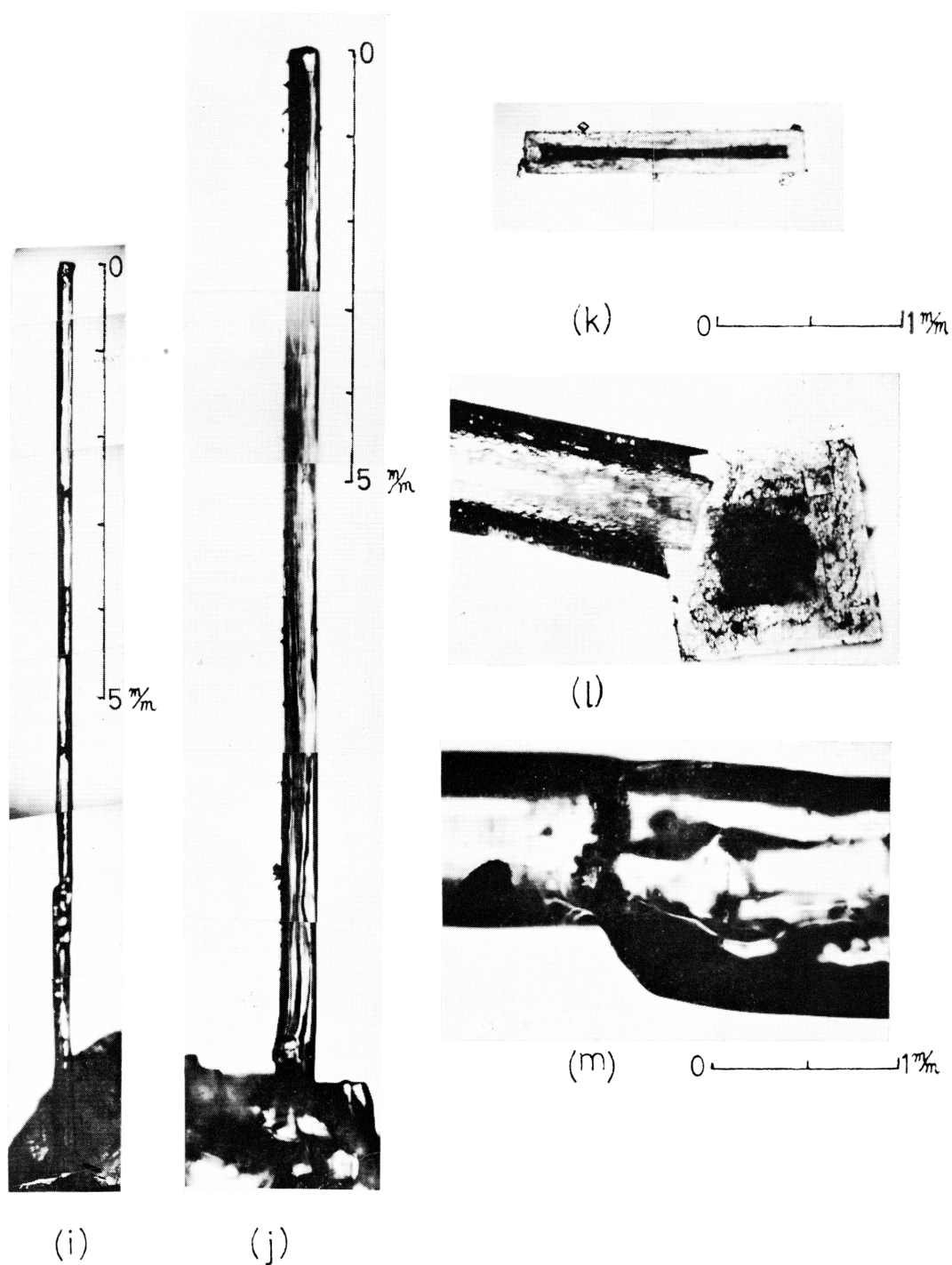


Fig. 2 Examples of the giant whisker-like crystal, except of (k) and (l) of the rectangular type, and (k), (l), (m) are photographs in the deflected light

すなわち、Fig. 1(h)の結晶生長とFig. 2(f)の結晶生長とは別個の様子であると考えられる。この点をもっと明らかにするために、Fig. 2(l)と(m)とを比較する。(l)は(k)と同様な場合の結晶粒であるが、はじめ2つの独立した小結晶粒が成長して一体となったものの接合点付近の光弾写真であり、(m)は同図(i)の中央部にみられる接合点の部分の光弾性写真である。(l)においては右側の正方形結晶と左側の細長い結晶との接合部において、両者の境界を明瞭にみることができ、それによって結晶各部の生長に時間的順序をつけることも可能である。これを参考として(m)の図をみると、かなり複雑な成長様式を示しており、特にこの結晶ではこの接合点を境にして両側が交互に生長していることがわかる。これはまた、細いwhiskerの生長と大きい針状結晶とで簡単に生長様式の差異を議論し得ないことを示している。

## 2・4 ま と め

以上2・1, 2・2, 2・3に述べた事情を総合して考えると、whiskerが得られる条件は2・2(i)のように適当な粗面があること、および(ii)のように水の蒸発速度がゆるやかであること、(iii)のように温度はあまり高くないことの3つであろう。(ii)および(iii)は換言すれば結晶の生長がきわめてゆるやかに行なわれることである。また、いくつかの結晶がつかまってできたような形式のものは水の蒸発速度の急激な変化不純物の析出その他によって規則的な結晶生長が一旦停止した後、再び新しい結晶成長がおこるような事情がくり返されたと思われる。

## 3 過飽和水溶液中の針状結晶

高温で飽和させたKCl水溶液を冷却し、過飽和状態にすれば、液中にoptical orderの針状結晶を多数生ずる。時々小板状結晶もみられる。この針状結晶の生長を観測することは前節で述べたwhiskerの生長を論ずるための参考としても役立つと思われる。

### 3・1 針状結晶生成の概要

100c.c. ビーカー中に水100gと十分な量のKClとを投入し、60°Cに保って飽和水溶液をつくる。他方断面10mm×30mm、深さ50mmのガラス容器をつくり、これを40°Cのガラス容器に手早く移すと、溶液は過冷却されて上記の現象がみられる。これを実験S<sub>1</sub>と呼ぶ。針状あるいは小板結晶では質量に比して表面積が広いので、液中の自然対流現象に応じて自由に浮遊し、一方から光を照射すると、きらきらとし美しく輝や

き、それが規則的な結晶を形成していることが分かる。それらは溶液中で除々に成長するとき、質量が表面に比して速やかに大きくなるためにある時間の後には沈下するが、沈下後も成長を続ける。この場合の結晶成長についての肉眼観測結果を次に示す。

(i)針状結晶の大きさはFig. 3(a)~(d)にみられるようで、長さは数mmから1cm程度、太さは光学的に着色する程度から0.6mm位まで観察された。したがって、2・1(ii)に述べたwhiskerと比較すれば、多少長いという以外に著しい差異はない。

(ii) 液中に浮遊しているoptical orderの結晶については詳細に観測することができないが、光による着色の様子から次のことが分かる。すなわち、針状のものでは、長さはそのまま、太さのみがだんだん大きくなる。また小板状結晶では面積は不変のまま、厚さが急激に増大してゆく。しかし、この観測結果は次のように理解することが可能であり、また、その方が一層妥当であろう。すなわち、たとえば針状結晶について考えれば、結晶はすべての方向に同一速さで成長するが、その成長速度は針状結晶の太さの変化が肉眼で観察し得る程度のものである。そのときは針状結晶の長さ方向では、相対成長速度が極めて小さくなるので、肉眼ではその成長を判定し得ないことは当然のことである。したがってこの場合の結晶生長は(a)まづ肉眼では観測できないほど細いが、長さは数mmもある針状結晶が生成される段階、すなわち著しい異方性成長の段階があり、次に(b)すべての方向に同一速さで成長するが、みかけ上は太さだけが大きくなって、その存在を肉眼観測し得る状態に達する等方性成長の段階がおこると考えねばならない。

(iii) 容器底に沈下した結晶の変化を観測した結果は、Fig. 3(a)~(d)のようであり、次々と新しい針状結晶が沈下してくるために、特定の結晶について成長の様子を調べることは困難である。しかし、底から上方に大きく突出した配置になった少数個の結晶については、その太さの変化を測定することができるので、それによって結晶成長曲線を描くとFig. 4(a)のようになる。これによると、結晶が小さいときは結晶成長速度が大きいが、結晶が大きくなるとともに速度が減少して、ある時間以後はほぼ一定した成長速度となる。15個の針状結晶について調べた結果、時刻10分以後の平均成長速度は0.005~0.01 mm/min程度であった。また、図中の結晶はいづれも透明でFig. 1のwhiskerと同様に規則的な結晶である。

(iv) 実験条件を変更し、80°Cで KCl 飽和水溶液をつくり、これを 60°C の容器に入れて冷却し、結晶をつくるときは Fig. 3 (e)~(h) が得られる。これを実験 S<sub>2</sub> と呼ぶ。このとき結晶の太さの成長速度は大きくなり、0.5mm/min 程度であった。図でもわかるように、このときの針状結晶は細いときはなめらかな外形のまま規則的に成長するが、ある程度太くなると表面が乱れる。この結果得られた結晶は白色不透明であり、単結晶とはならない。

(v) Fig. 3 (c)~(h) では針状結晶の先端部は比較的不規則な結晶の発生源になりやすいことがわかる。しかし、これがどのような理由にもとづくものであるかは不明である。

(vi) 結晶析出速度が小さいときは単結晶が得られるが、速度が大きすぎると単結晶が得られないことはよく知られている。上記 (iii), (iv) の結果より、60°C 付近で単結晶をつくるための臨界結晶析出速度は 0.01mm/min 程度であることがわかる。

### 3・2 結晶生長速度の検討

前述した Fig. 4 (a) の結晶生長をもっと詳しく検討しよう。(a)中の結晶生長曲線を時間  $t$  の小さい方に外挿すると、 $t = 4 \sim 4.5 \text{ min}$  において結晶の大きさは零となる。すなわち、この時刻に結晶は成長をはじめと考えられる。次に結晶発生以後は当初は急速に成長するが、 $t \approx 7 \text{ min}$  を境界として、その後は成長速度が非常に小さい。

しかし、この付近の時刻で結晶の成長速度が急激に変化することも考え難いので、他の形式の結晶成長表示を求めた結果、同図(b)の結果が得られた。すなわち観測時間のかわりに推定された結晶生長開始時刻  $t_0$  から測った時間  $t_c$  を用いると、結晶の直径  $d$  は次式で与えられる。

$$d = A_1 \sqrt{t_c}, \quad t_c = t - t_0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

いま実験 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> に対応して各量に添字 1, 2 を付して示せば、C G S 単位で表わすとき次の値が得られる。

$$\left. \begin{array}{l} A_1 = 1.6 \times 10^{-3}, \quad A_2 = 3.5 \times 10^{-3} \\ t_{01} = 252, \quad t_{02} = 228 \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots(2)$$

このとき  $t_0$  の値には直接の物理的興味はない。

(1)より結晶生長速度  $v$  は

$$v = A/2\sqrt{t_c} \quad \dots\dots\dots(3)$$

となり、時間とともに減少することがわかる。なお、 $v$  については次の形に書くこともできる。

$$v = \frac{A^2}{2}/d \quad \dots\dots\dots(4)$$

いま(3)と(4)とを比較すると、(3)は現象記述的であり、(4)は本質記述的であると考えられ、今後は(4)を中心に取扱うことが妥当であると思われる。このとき  $d = 0$  のときは成長速度は無限大となるから、実際には、結晶生長はある微小直径  $d_0$  より開始されると仮定し、(4)を積分して、次の式を用いることが妥当であろう。

$$d^2 - d_0^2 = A^2 t_c \quad \dots\dots\dots(5)$$

このとき  $d_0$  はふつうの結晶生長で結晶核と呼ばれるものの大きさに対応し、したがって(5)の表式は妥当と考えられる。

## 4 飽和溶液から各種形状の結晶の生成条件

これまで KCl 飽和溶液から whisker あるいは針状結晶生成の状況を述べてきたが、ここでは他の型の結晶が生成される場合と比較し、特に生成条件の異同に着目して論じよう。

### 4・1 層状水溶液から立方結晶および不定形結晶の生成

0.14~2.4mm の厚さの KCl 飽和水溶液を室内に放置して自然乾燥させるときの結晶析出についての実験結果は別に報告するが、その概要は次のようである。

(i) 室温 10°C 付近では多数のほぼ透明な立方結晶粒を生じ、その大きさは Fig. 5 (a), (b), (c) に示すように液量とともに増大する。しかし、極めて液量が小さいときは不透明な立方結晶を生じ、しかもその大きさは透明結晶が得られる場合から推定した値よりも著しく大きく、内部に多くの微小空隙を含むので、急激に成長して得られたものと思われる。他方液量が多くなると結晶粒とならず、不定形の膜状結晶となる。

(ii) 上と同じ実験を木綿布を底面に替えて行なうと、Fig. 5 (d), (e), (f) のように透明な立方結晶粒は得られず、液量が小さいときは立方形に近いが角の丸い不透明結晶粒が得られる。液量を増すと膜状不定形結晶となる。

(iii) 上の (i) を室温 20°C 位で行なって水の蒸発速度が速くなると、透明結晶粒は得られず、(ii) の場合にみられた簡単な形の不定形結晶が現われる。

(iv) 立方型結晶はベークライト基板上で得られ、無定型結晶は布上で得られたが、その差異は主として基板の凸凹の大小によるものであろう。基盤の凹凸が著るしい場合にはその凸部での水の蒸発速度が大きくなり、溶質の析出速度  $v_{sol}$  が大きくなるので、3・1

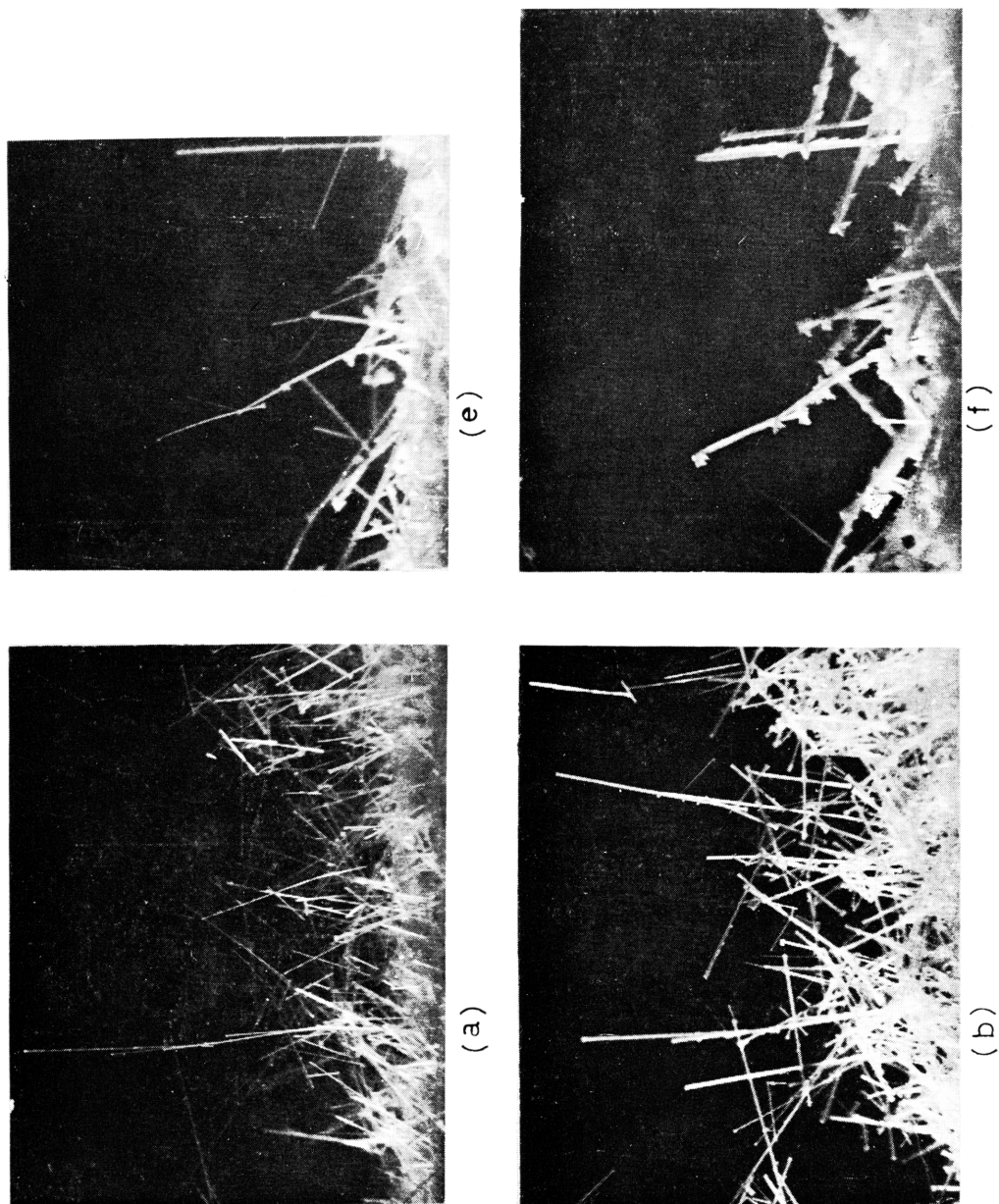


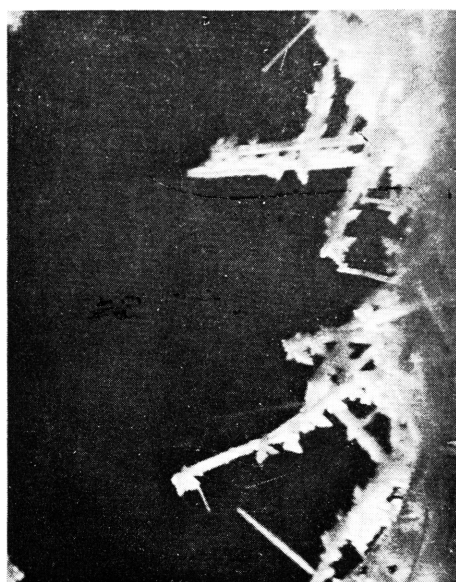
Fig. 3 Growth of needle crystals in the supercooled solution

(v)と同様に考えられる。したがって、本質的な表現をすれば、このときも基板の凹凸の影響を述べるかわりに、結晶生長がおこっているそれぞれの点で結晶析出速度が小さいとき立方晶結晶が得られ、速度が大きいとき無定形結晶が得られると結論してよい。

透明C型結晶	$v_{sol} \ll v_{cry}$
不透明C型結晶	$v_{sol} \gg v_{cry}$
A型結晶	

しかし、これまでに述べた各種の実験を比較するとき、局所的な結晶成長速度を論ずるよりも平均的な速度を論ずることが便利であり、また、そうしないと実験進行上著しい困難があるので、実験的な表現においては  $v_{sol}$  は対象とする領域全体についての平均値をとり、その他に基板の凹凸、あるいは結晶析出速度の局所的差異を示すパラメーター  $r$  を導入することが好都合である。

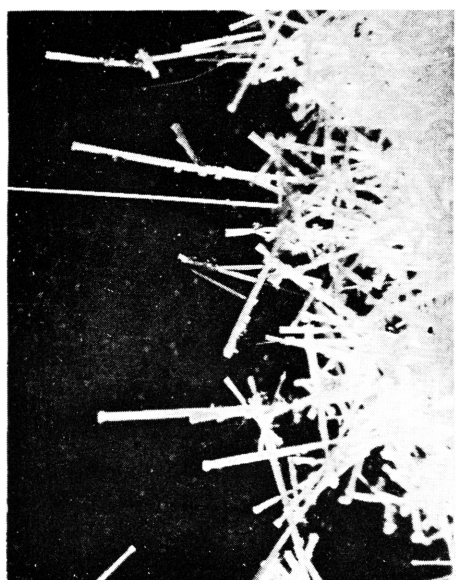
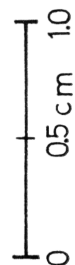




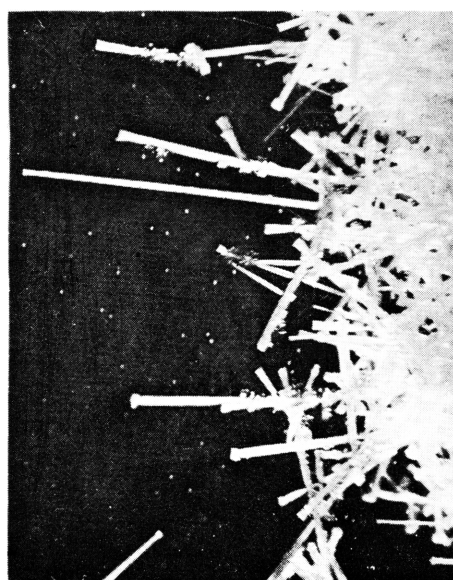
(g)



(h)



(c)



(d)

#### 4・2 各種結晶形生成の条件

これまで述べてきた各種結晶形が現われる条件を比較し、その特徴を考えよう。簡単のために whisker を W, 針状結晶を N, 立方結晶を C, 無定形結晶を A と書く。

いま 2・4, 3(v), 4・1 (iii) に関連して結晶の析出速度を  $v_{sol}$  とすれば,  $v_{sol}$  が小さいとき W, N, C が現われ,  $v_{sol}$  が大きいとき A が現われる。次ぎ

に結晶生長速度の異方性からすれば, 3(i), 4・1 に述べたように著るしい異方性があるとき W, 等方性のとき C が現われるが, N ははじめ著るしい異方性があるが後には等方性となっている。

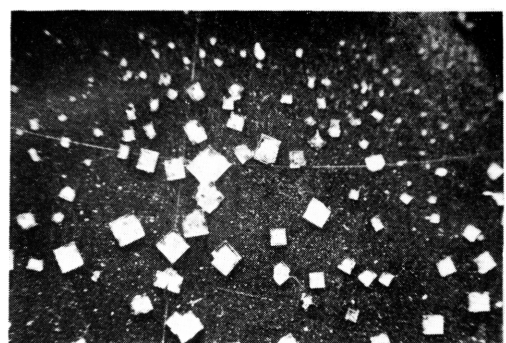
これらの点をまとめると, 模式的には Fig. 6(a) に示すようになる。すなわち平均結晶生長速度  $v_{sol}$  と成長速度の異方性を示すあるパラメーター, たとえば針状結晶では軸方向と太さ方向との成長速度の比  $r$  と



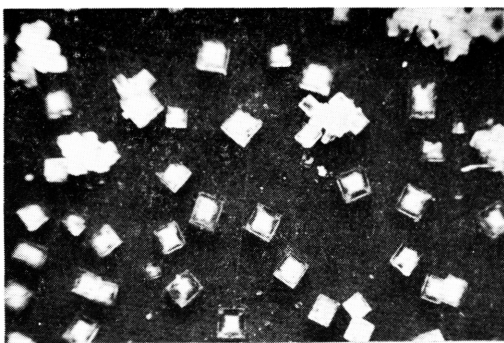
の平均を考えると、W, C, A の3種類の結晶形はその平面内で特定の領域を占めるものとして特徴づけることができる。また、Nは図中に領域としては現われず、平面内の線として描かれる。

また、これまでに知られている他の2つの結晶形を考えよう。第1に光学的な大きさでは小板状結晶がみられることを3のはじめに述べたが、これは *whisker*

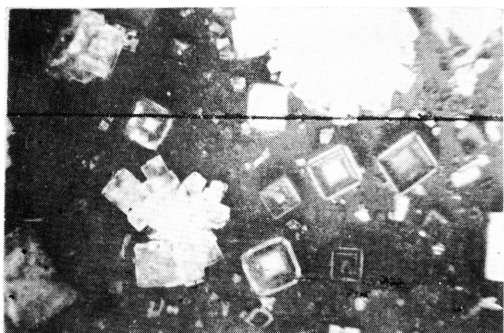
と立方結晶との中間的な形であるが、その数が少ないのでかなり限定された条件下でのみ現われるものと思われる。これらの点より小板状結晶を図中 P の位置にとることが妥当であろう。第2はよく知られている *dendrite* であって、*whisker* と無定形結晶との中間的なもので、非常にしばしば現われるので、図中 D の位置に記入することができる。



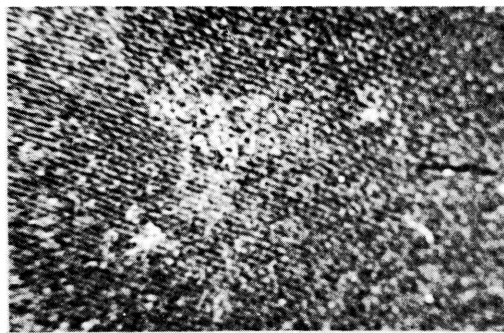
(a)  $M_0 = 5$  0 5 10 15 20 mm



(b)  $M_0 = 35$  0 5 10 15 20



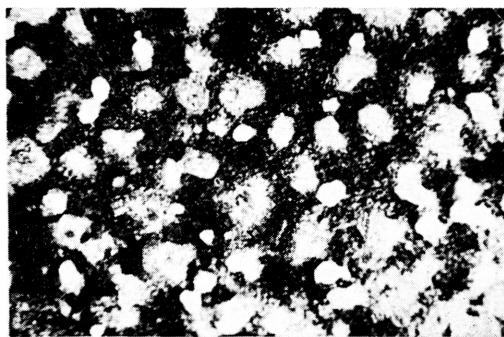
(c)  $M_0 = 50$  0 5 10 15 20



(d)  $M_0 = 5$  0 5 10 15 20



(e)  $M_0 = 35$  0 5 10 15 20



(f)  $M_0 = 50$  0 5 10 15 20

Fig. 5 Examples of the cubic-like crystal, where (a), (b), (c) are on the bakelite bottom (d), (e), (f) are on the cotton cloth bottom, and  $M_0$  is the initial surface density of KCl in  $\text{mg}/\text{cm}^2$

次に以上の概略の関係位置について多少細かい点をしらべ、修正することを試みる。N型結晶については Fig. 4 の実験  $S_1$ ,  $S_2$  は  $W \rightarrow C$  として描かれる  $N_C$  と、 $W \rightarrow A$  として描かれる  $N_A$  とは極めて接近した条件下でおこる2つの例であること、および 4・1 に述べた実験結果を考慮すると、C 領域とは隣接して位置するとともに、その境界線は  $N_A$ ,  $N_C$  にほぼ平行となることがわかる。他方、Fig. 4 にみられるように、時間経過とともに  $v_{sol}$  は減少する。したがって、Fig. 6 (a)を(b)のように修正する方がよいことがわかる。ここで中央部には未だ分類されていない部分があるが、この部分の有無、その周辺のもっと詳細な事情はなお不明である。実際に whisker と立方結晶との中間型は

出現の可能性があるが、dendrite と立方結晶との中間型は予想されないで、図(b)中の未分類領域を消して図(c)のようにとることが妥当であろう。

## 5 結 語

KCl 飽和水溶液から whisker, 針状結晶を得る実験を行なって次の結果を得た。

(i) 水溶液を蒸発させたとき得られる whisker について、容器の状態、温度などの影響を調べた結果、いろいろの whisker を比較すると、長さの差異に比して太さの差異が著しく、ある長さの whisker が生じた後は主として太さ方向の生長が有効であることがわかった。また whisker は温度が低く、結晶析出速度が小さいとき細く長いものが得られること、適当な粗面上に多く現われることを明らかにした。また、複雑な構造の例とその成長についても論じた。

(ii) 飽和溶液を冷却して過冷却状態から析出する針状結晶について結晶生長の様子を調べ、肉眼で見える程度の大きさのものでは成長速度の著しい異方性は認められないこと、生長速度が結晶の大きさにすると思われること、生長速度がある程度以上大きくなると不定形結晶となることなどを見出した。

(iii) 飽和溶液を蒸発させて立方結晶、無定形結晶を得るときの実験結果と、上記(i), (ii)の結果とを併せ考えれば、これら4種類の結晶生長速度  $v_{sol}$  とその異方度  $r$  との平面上で Fig. 6 (b) のように特徴づけることが可能であることを示した。

これらの結果は非常に定性的なものであるが、対象とする現象が複雑であるために、当分の間はこのような方法も止むを得ないであろう。特にこれまでは主と

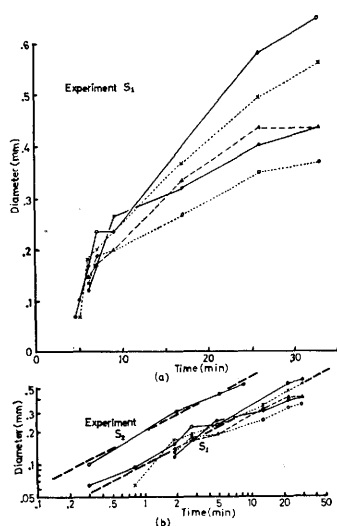


Fig. 4 Variation of the diameter of the needle crystal

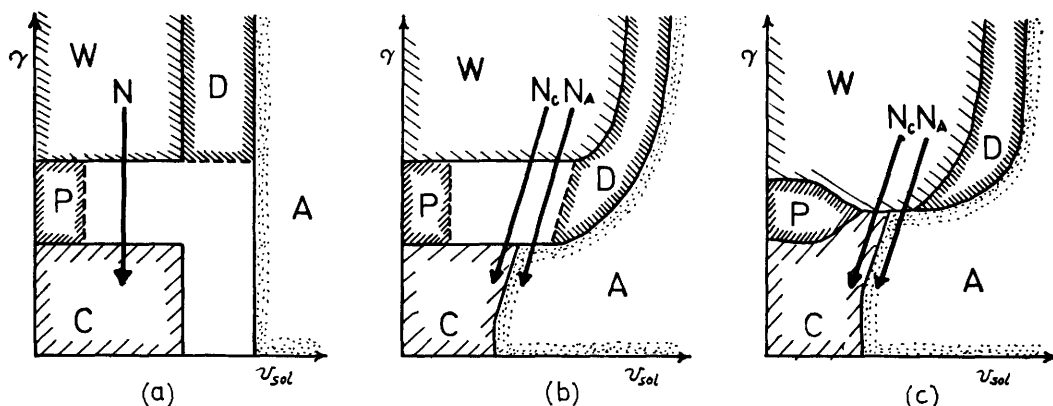


Fig. 6 Simple illustration of various types of the crystals in  $v_{sol}$ - $r$  plane

して結晶の大きさのみについての観察であったが、今後は結晶の内部構造を調べ、両者をあわせて議論することが望まれる。しかし、そのためにも希望する型式の結晶を、しかも各種型式の結晶を比較しやすい生長

条件下で簡単に作成するための操作法を確立する必要があり、試行錯誤の段階を脱することはかなりむづかしいと思われる。

(昭和45年4月15日受理)